

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): IKEMOTO, Kazuto  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: September 5, 2003  
Title: CLEANING COMPOSITION  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 5, 2003

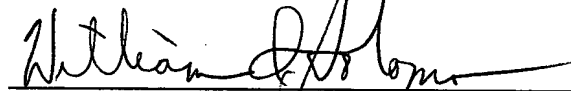
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-263342, filed September 9, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-263342

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-263342 ]

出 願 人

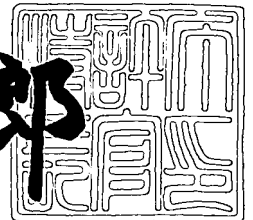
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038226

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-301

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L021/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
東京研究所内

【氏名】 池本 一人

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 洗浄剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N-ヒドロキシホルムアミドを含むことを特徴とする洗浄剤組成物。

【請求項 2】 N-ヒドロキシホルムアミドの含有量が0.001～95重量%である請求項 1 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 3】 さらに、アルカリ化合物を含有する請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】 アルカリ化合物が金属元素を有しないことを特徴とする、請求項 3 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 5】 アルカリ化合物がアルキルアミン、アルカノールアミン、ポリアミン、ヒドロキシルアミン、環式アミン、又は四級アンモニウムである請求項 3 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 6】 更に、有機溶剤を含む請求項 1 ～ 5 何れか 1 項記載の洗浄剤組成物。

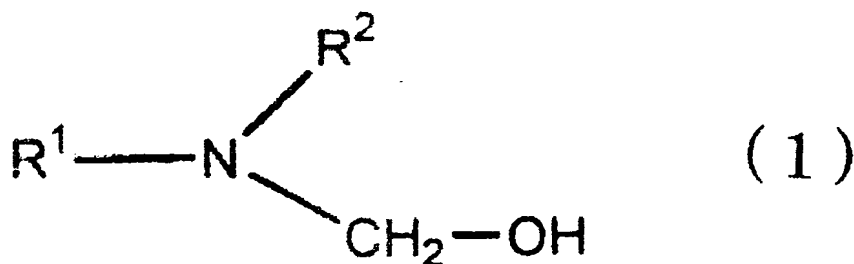
【請求項 7】 更に、防食剤を含む請求項 1 ～ 6 何れか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 8】 更に、平均分子量が250以上であるアミンポリマーを含む請求項 1 ～ 7 何れか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 9】 アミンポリマーがポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、又はポリビニルアミンである請求項 8 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 10】 更に、下記式(1)で示されるヒドロキシメチルアミノ構造を有する化合物を含有する請求項 1 ～ 9 何れか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は互いに独立に水素、または炭素数 1～12を含む置換基を示し、 $R^1$  と  $R^2$  が結合し炭素数 2～12を含む環を形成しても良い。)

【請求項 11】更に、水を含む請求項 1～10 何れか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 12】請求項 1～11 何れかに記載の洗浄剤組成物を用いる半導体集積回路又は液晶表示素子基板の洗浄方法。

#### 【発明の詳細な説明】

リソグラフィー技術を利用する際に使用されるフォトレジストは IC、LSI のような集積回路、LCD、EL 素子の様な表示機器、プリント基板、微小機械、DNA チップ、マイクロプラント等広い分野使用されている。本発明は、特に種々の基板等の物質表面からフォトレジストを剥離するために使用するフォトレジスト剥離用洗浄剤に関する。さらに、リソグラフィーの際に使用されるエッチングにより生じる残渣物、もしくは基板の表面に存在する不純物成分の洗浄に関する。

#### 【0001】

#### 【従来の技術】

従来、フォトレジスト除去には、アルカノールアミンと有機溶剤からなる組成物、四級アンモニウムハイドロキサドと有機溶剤からなる組成物等のアルカリ性洗浄剤が使用されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 及び特許文献 4 参照）。一般的にこれらアルカリ化合物含有組成物は、フォトレジスト剥離工程で使用されるが、近年、半導体素子や液晶表示パネルのプロセスの微細化や短時間処理に対応するには能力が低く、更なる能力の向上が望まれている。

特にレジストのような有機成分ではなく、ドライエッチング、アッシングプロセスを経た基板上に生成するサイドウォールポリマーと呼ばれるようなレジスト残渣物、おそらく無機成分を主成分するものの除去には余り効果がない。もしくは基板上の材質を腐食する欠点を有している。

これを改良した組成物として、ヒドロキシルアミン含有組成物が提案されている（例えば、特許文献 5、特許文献 6、及び特許文献 7 参照）。このヒドロキシルアミンはレジスト剥離に有効なだけでなく、エッチング後にアッシングを行った場合に存在するレジスト残渣に対しても非常に有効である。しかし、ヒドロキ

シルアミンは分解しやすい欠点を有している。さらにヒドロキシシルアミンは水溶液で製造されており、組成物を設計する上で自由度が低い欠点がある。また、特にチタンを含む材料が使用されている場合、腐食を生じる欠点がある。

さらに、これら上記の特許文献 5～7 にはヒドロキシシルアミン誘導体類として置換されたアシル基、アルキル基含有ヒドロキシシルアミンも有効であると記載されている。しかし、本発明者の実験により無置換のヒドロキシシルアミンに比べレジスト残渣除去性が著しく劣る欠点がある。

【0 0 0 2】

【特許文献 1】

米国特許第 4 2 7 6 1 8 6 号公報

【特許文献 2】

米国特許第 4 7 7 0 7 1 3 号公報

【特許文献 3】

米国特許第 4 4 0 3 0 2 9 号公報

【特許文献 4】

米国特許第 3 6 7 3 0 9 9 号公報

【特許文献 5】

特開平 4 - 2 8 9 8 6 6 号公報

【特許文献 6】

特開平 6 - 2 6 6 1 1 9 号公報

【特許文献 7】

特開平 9 - 2 9 6 2 0 0 号公報

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、基板上に塗布されたフォトレジスト膜をエッチング後に残存するマスク形成されたフォトレジストおよびレジスト残渣、又はエッチング後にアッシングを行い残存するレジスト残渣を容易に短時間で剥離でき、その際に配線材料や絶縁膜等を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の配線回路を可能にするフォトレジスト剥離用洗浄剤および洗浄方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、N-ヒドロキシホルムアミド化合物を含む洗浄剤がレジスト残渣等を容易に短時間で剥離でき、その際に配線材料や絶縁膜等を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の配線回路を可能にすることを見出し本発明を完成させた。また本発明はこの洗浄剤を用いた洗浄方法を提供するものである。

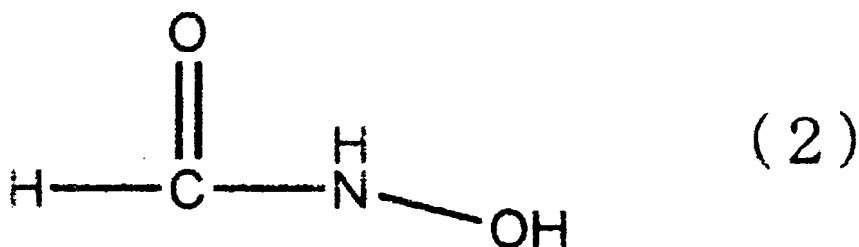
【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の洗浄剤組成物は基板洗浄するためにN-ヒドロキシホルムアミドを含むことを特徴とする組成物である。N-ヒドロキシホルムアミドは下記式(2)で示される化合物である。

【 0 0 0 6 】

【化 2】



【 0 0 0 7 】

本発明の洗浄剤組成物においてN-ヒドロキシホルムアミドの含有量は0.001～95重量%、好ましくは0.001～60重量%である。

本願発明者は同様の構造を有するヒドロキサム酸類、置換ヒドロキシルアミンを試験したがレジスト残渣物に有効な物質は見出せなかった。本発明のN-ヒドロキシホルムアミドのみが有効であった。

本発明のN-ヒドロキシホルムアミドはアルカリ化合物と共存することでさらにレジスト剥離の能力を高くすることが出来る。半導体等に使用することからアルカリ化合物が金属元素を含有しないことが好ましい。アルカリ化合物としてアン

モニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、ポリアミン、ヒドロキシルアミン、環式アミン、四級アンモニウムがあげられる。本発明に使用されるアルキルアミン化合物として具体的には、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、2-アミノペンタン、3-アミノペンタン、1-アミノ-2-メチルブタン、2-アミノ-2-メチルブタン、3-アミノ-2-メチルブタン、4-アミノ-2-メチルブタン、ヘキシルアミン、5-アミノ-2-メチルペンタン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン等の第一アルキルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルイソブチルアミン、メチル-*sec*-ブチルアミン、メチル-*tert*-ブチルアミン、メチルアミルアミン、メチルイソアミルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチル-*sec*-ブチルアミン、エチルアミン、エチルイソアミルアミン、プロピルブチルアミン、プロピルイソブチルアミン等の第二アルキルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、メチルジプロピルアミン等の第三アルキルアミン等があげられる。

## 【 0 0 0 8 】

アルカノールアミンとしては、エタノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン、*N*-プロピルエタノールアミン、*N*-ブチエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、*N*-メチルイソプロパノールアミン、*N*-エチルイソプロパノールアミン、*N*-プロピルイソ



プロパノールアミン、2-アミノプロパン-1-オール、N-メチル-2-アミノプロパン-1-オール、N-エチル-2-アミノプロパン-1-オール、1-アミノプロパン-3-オール、N-メチル-1-アミノプロパン-3-オール、N-エチル-1-アミノプロパン-3-オール、1-アミノブタン-2-オール、N-メチル-1-アミノブタン-2-オール、N-エチル-1-アミノブタン-2-オール、2-アミノブタン-1-オール、N-メチル-2-アミノブタン-1-オール、N-エチル-2-アミノブタン-1-オール、3-アミノブタン-1-オール、N-メチル-3-アミノブタン-1-オール、N-エチル-3-アミノブタン-1-オール、1-アミノブタン-4-オール、N-メチル-1-アミノブタン-4-オール、N-エチル-1-アミノブタン-4-オール、1-アミノ-2-メチルプロパン-2-オール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1-オール、1-アミノペンタン-4-オール、2-アミノ-4-メチルペンタン-1-オール、2-アミノヘキサン-1-オール、3-アミノヘプタン-4-オール、1-アミノオクタン-2-オール、5-アミノオクタン-4-オール、1-アミノプロパン-2, 3-ジオール、2-アミノプロパン-1, 3-ジオール、トリス(オキシメチル)アミノメタン、1, 2-ジアミノプロパン-3-オール、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等があげられる。

## 【0009】

ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、トリエチルエチレンジアミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、ヒドラジン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、ジアザビスクロ

ウンデセン等があげられる。

【0 0 1 0】

ヒドロキシルアミンとしては、ヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、O-メチルヒドロキシルアミンがあげられる。

【0 0 1 1】

環式アミンとしては、具体的にはピロール、2-メチルピロール、3-メチルピロール、2-エチルピロール、3-エチルピロール、2, 3-ジメチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、2, 3, 5-トリメチルピロール、2-ピロリン、3-ピロリン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2-4ルペチジン、2, 6-ルペチジン、3, 5-ルペチジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-メチルピペラジン、モルホリン等があげられる。

【0 0 1 2】

四級アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイト、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイト、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイト、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイト、コリンハイドロキサイト、アセチルコリンハイドロキサイト等があげられる。

本発明に使用されるアミンは上記のアミンに限定されなく、アルカリ化合物であれば何ら制約されない。

上記アミン類の中で好ましくは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、及びモルホリンである。

これらのアルカリは単独、もしくは複数組み合わせして使用される。

## 【 0 0 1 3 】

アルカリ化合物は0～99.999重量%、N-ヒドロキシホルムアミド化合物は、0.001～60重量%である範囲が好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明に使用される有機溶剤は上記のN-ヒドロキシホルムアミドと混和可能であればよく、特に制限がない。好ましくは水溶性有機溶剤である。例としてはエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、モノエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトアミド、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、モノエチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のアミド系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶剤、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン系溶剤、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン系溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤等があげられる。

これらの中でジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアルド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びブ

ロピレングリコールは入手しやすく、沸点も高く使用しやすい。特に濃度等の制限はないが0-95重量%の範囲で使用されることが多く、特に20~80重量%が好ましい。

#### 【 0 0 1 5 】

さらに、本発明では水を含有することも可能である。水分の含有量に関してはとくに規定がないが0-60重量%が好ましい。

また、本発明において防食剤が使用できる。防食剤の種類としては芳香族ヒドロキシ化合物、糖アルコール化合物、トリアゾール化合物、キレート化合物があげられる。

#### 【 0 0 1 6 】

芳香族ヒドロキシ化合物としては、具体的にフェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、*t*-ブチルカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、*p*-ヒドロキシベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシベンジルアルコール、*p*-ヒドロキシフェネチルアルコール、*p*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸等があげられる。糖アルコールとしてはソルビトール、キシリトール、パラチニット等が例としてあげられる。さらには、ベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アミノテトラゾール等のトリゾール系化合物が防食剤として上げられる。キレート化合物としては1,2-プロパンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ヒドロキシエタンホスホン酸等の燐酸系、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロトリアセティックアシッド、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のカルボン酸系、ビビリジン、テトラフェニルポルフィリン、フェナントロリン、2,3-ピリジンジオール等のアミン系、ジメチルグリオキシム、ジフェニルグリオキシム等のオキシム系、フェニルアセチレン、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール等のアセチレン系防食剤等が挙げられる。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせることで配合できる

## 【 0 0 1 7 】

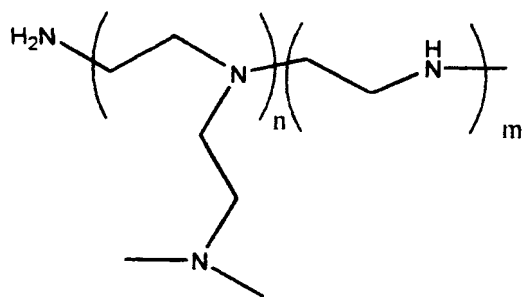
さらに、平均分子量250以上のアミンポリマーを含むことができる。アミンポリマーはシリコン、アルミ、アルミ合金、銅、銅合金、タングステン等の防食に非常に効果的であり、本発明のホルムヒドロキサム酸と組合すことで腐食性のない組成物を提供できる。特に防食作用として有効なのはシリコンであり、銅についても非常に有効である。本発明のアミンポリマーは分子量が250以上あるものであればよく、窒素原子は側鎖、主鎖どちらに含有していてもかまわない。分子量の大きい物については特に限定されないが大きすぎるとアミンと混和しにくくなる。アミンポリマーはフリー型、塩型どちらでもよく、目的に応じて使用できる。好ましくはフリー型、有機酸塩型である。

## 【 0 0 1 8 】

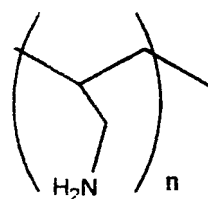
アミンポリマーとしてはポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリオルニチン、ポリリジン、ポリアリルピグアニドアリルアミン、ポリアリル-N-カルバモイルグアニジノアリルアミン、ポリアリルアミン共重合体、ポリジアリルアミン、ポリジアリルアミン共重合体を代表的な例として上げることができる。本発明ではアミンポリマーであれば良くこの例に限定されない。アミンポリマーは少なくとも一種類含有していればかまわない。好ましくはポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、及びポリアリルアミンが容易に入手しやすく使用しやすい。以下にこのポリマーの構造式を示すが、これは模式的に示したものである。

## 【 0 0 1 9 】

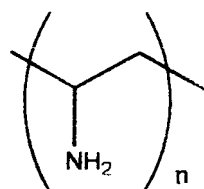
【化 3】



Polyethyleneimine



polyallylamine



polyvinylamine

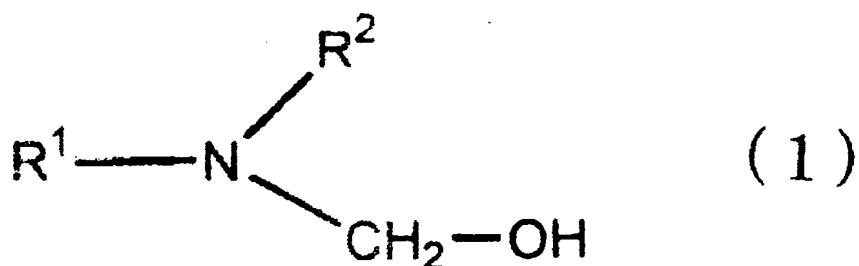
【 0 0 2 0 】

本発明においてアミンポリマーは上記の化合物に限定されず、アミノ基を含む構造を持つポリマーであればよい。アミノ基は1級、2級、3級、4級の形式にかかわらず、有効である。また、それらが混在していてもかまわない。

さらに本発明においては下記式（1）で示すヒドロキシメチルアミノ構造をもつ化合物を添加することができる。この化合物は有機性のレジストの剥離性を上げる物質として添加でき、N-ヒドロキシホルムアミドと同時に添加することで効果的にレジスト及び残渣物の洗浄ができる。

【 0 0 2 1 】

【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は互いに独立に水素、または炭素数 1～12 を含む置換基を示し、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  が結合し炭素数 2～12 を含む環を形成しても良い。)

上記式 (1) において、好ましくは  $\text{R}^2$  が水素またはメチル基である。 $\text{R}^1$  がアルキル基、含水酸基アルキル基、含アミノ基アルキル基、含エーテル基アルキル基、アシル基、又は含カルボニル基、もしくは  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  がアルキル基、含水酸基アルキル基、含アミノ基アルキル基、含エーテル基アルキル基、アシル基、または含カルボニル基である。具体的な例をあげると N-ヒドロキシメチルエタノールアミン、N-ヒドロキシメチルイソプロパノールアミン、N, N-ジヒドロキシメチルエタノールアミン、N-ヒドロキシメチルジエタノールアミン、N-ヒドロキシメチル-N-メチルエタノールアミン、N-ヒドロキシメチル-N-エチルエタノールアミンまたは N-ヒドロキシメチルアミノエトキシエタノール、N-ヒドロキシメチルエチレンジアミン、N, N'-ジヒドロキシメチルエチレンジアミン、N, N-ジヒドロキシメチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリヒドロキシメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラヒドロキシメチルエチレンジアミン、N-ヒドロキシメチルブチレンジアミン、N-ヒドロキシメチルプロピレンジアミン、N-ヒドロキシメチルジエチレントリアミンまたは N, N'-ジヒドロキシメチルジエチレントリアミン、N-ヒドロキシメチルメチルアミン、N, N-ジヒドロキシメチルメチルアミン、N-ヒドロキシメチルジメチルアミン、N-ヒドロキシメチルエチルアミン、N, N-ジヒドロキシメチルエチルアミン、N-ヒドロキシメチルジエチルアミン、N-ヒドロキシメチルプロピルアミンまたは N-ヒドロキシメチルブチルアミン、N-ヒドロキシメチルホルムアミド、N-ヒドロキシメチルアセトアミド、N-ヒドロキシメチル

ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-N-メチルホルムアミド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルアセトアミド、N-ヒドロキシメチルプロピオンアミド N-ヒドロキシメチル尿素、N,N'-ジヒドロキシメチル尿素、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルグリシン、N-ヒドロキシメチルグアニジンまたはN,N'-ジヒドロキシメチルグアニジンがあげられる。本発明において上記に限定されずアミノヒドロキシメチル構造を有していれば何ら問題がない。

## 【0022】

N-ヒドロキシホルムアミドがレジストの剥離に有効である理由は明らかではないが、以下のように予想している。ドライエッチング等後レジスト表面に付いた金属イオン、変質層に対しN-ヒドロキシホルムアミドはキレート作用により強く結合、もしくは付加反応して溶解させていると思われる。本発明者が予想するキレート錯体については化学大辞典(東京化学同人 1989年)のヒドロキサム酸が遷移金属と配位化合物を作る記述からの類推である。さらにアルカリ化合物が存在する際にはレジストの分解、溶解の能力が付加され能力の向上が生じるとと思われる。

## 【0023】

本発明の洗浄剤を使用して、レジストを剥離して半導体素子を製造する際の温度は通常は常温～150℃の範囲であるが、特に70℃以下の低い温度で剥離することができ、材料へのアタックを考慮するとできるだけ低い温度で実施するのが好ましい。

## 【0024】

本発明に使用される基板としては、シリコン、非晶質シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、銅及び銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、金、白金、銀、チタン、チタン-タングステン、窒化チタン、タングステン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO（インジウムスズ酸化物）等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、ストロンチウム-ビスマスタントル等の誘電体材料、さらにLCDのガラス基板等が使用される。本発明の半導体素子の製造方法は、所定のパターンをレジストで形成された上記導電薄膜の



不要部分をエッチング除去したのち、レジストを上述した剥離液で除去するものであるが、エッチング後、所望により灰化処理を行い、しかる後にエッチングにより生じた残渣を、上述した剥離液で除去することもできる。

本発明の洗浄剤を使用した後のリンス法としては、アルコールのような有機溶剤を使用しても良く、あるいは、水でリンスを行っても良く、特に制限はない。

#### 【 0 0 2 5 】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### 【 0 0 2 6 】 実施例1～6、比較例1～3

Si系酸化層/Ti/TiN/Al-Cu/TiNの積層構造をウエハ上に持つサンプルにドライエッチングによりVia構造が作られている。ドライエッチングによりTiN層まで開口部が到達している。レジストは灰化処理で除去され、残渣物がVia内部の酸化層の側壁に付着している。

表1に記載の組成液に70℃で浸漬30分行った後、水リンスした後窒素ガスでブローして乾燥後、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。SEM観察による評価基準は次の通りである。

A：完全に除去された。B：少し残存物が認められた。C：除去されていない。D：腐食した。

以下の表1にその結果を示す。

#### 【 0 0 2 7 】

【表 1】

表 1

実施例	組成	SEM 評価
1	N-ヒドロキシホルムアミド 15wt%, エタノールアミン 70 wt%, 水 15wt%	A
2	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, N-メチルエタノールアミン 35 wt%, N-メチルピロリドン 50wt%, ソルビトール 1wt%, 水 9wt%	A
3	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, ジエタノールアミン 40 wt%, ジメチルアセトアミド 19.99% ポリエチレンイミン(分子量 1500) 0.01wt%, 水 35wt%	A
4	N-ヒドロキシホルムアミド 15wt%, イソプロパノールアミン 30 wt%, ジエチレングリコールモノブチルエーテル 55wt%, 水 20wt%	A
5	N-ヒドロキシホルムアミド 15wt%, N-メチルエタノールアミン 85 wt%	B
6	N-ヒドロキシホルムアミド 15wt%, テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 2wt%, ジエチレングリコール 75wt%, 水 8wt%	A
比較例		
1	N-ヒドロキシアセトアミド 15wt%, エタノールアミン 70 wt%, 水 15wt%	C
2	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン 15wt%, エタノールアミン 70 wt%, 水 15wt%	C
3	ヒドロキシルアミン 15wt%, エタノールアミン 70 wt%, カテコール 1wt%, 水 15wt%	D

## 【0028】実施例 7

A1 合金 (A1-Cu) 配線体を形成し、さらに酸素プラズマにより灰化処理を行った半導体装置を使用した。半導体装置はシリコン基板の上に酸化膜が形成されている。酸化膜上にバリアメタル、配線体である A1 合金が形成されその上に

バリアメタルが形成されている。

配線の側壁から耳状のレジスト、配線の上にはスジ状のレジストが残っている。

この基板をエタノールアミン30重量%、N-ヒドロキシホルムアミド5重量%、N-メチルピロリドン45重量%、水19.999重量%、ポリアリルアミン(分子量2000)0.001重量%の洗浄剤に70℃30分で処理した。イソプロパノールでリンスしたのち超純水でリンスして乾燥し、電子顕微鏡（SEM）で観察を行った。

SEM観察の結果、レジスト残渣物は完全に除去され、配線体に腐食は見られなかった。

#### 【0029】比較例4

実施例7と同様にエタノールアミン30重量%、N-メチルピロリドン50重量%、水20重量%の組成物を処理した。レジスト残渣は取れ残りが有り、アルミ合金部分が腐食していた。また、裏面のシリコン部分に腐食が見られた。

#### 【0030】実施例8～10

実施例7と同様にして以下の表2の組成で処理を行った。

#### 【0031】

【表2】

表 2

実施例	組成
8	N-ヒドロキシホルムアミド 3wt%, エタノールアミン 68.95 wt%, カテコール 1wt%, ジエチレングリコールモノメチルエーテル 12wt%, 水 15wt% ポリエチレンイミン(分子量 10000)0.05%
9	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, イソプロパノールアミン 35 wt%, N-メチルピロリドン 50wt%, ソ ルビトール 1wt%, 水 9wt%
10	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, ジエタノールアミン 40 wt%, ジメチルオキサゾリジノン 19.99% ポリエチレンイミン(分子量 1500) 0.01wt%, 水 35wt%

表2に記載の組成物による処理の結果、すべてレジスト残渣物は完全に除去され、配線体に腐食、裏面のシリコンの腐食は見られなかった。

#### 【0032】実施例11～16、比較例5, 6

液晶パネル製造工程としてレジストをマスクとして、ガラス基板上にITOのウェットエッチングを行った。透明電極（ITO）が形成され、その上にレジストが残存している。さらに、ITOエッチング時に発生した残渣が基板上に存在する。

この基板を表3記載の組成物中に40℃で5分間浸漬後、超純水でリンスを行って乾燥した。しかる後に光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）で表面状態を観察した。

以下の表3にその実験結果を示す。

なお観察による評価基準は次の通りである。

（剥離状態）A：完全に除去された。B：ほぼ完全に除去された。C：一部残存が認められた。D：大部分残存していた。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

表 3

実施例	組成	評価
11	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, エタノールアミン 35 wt%, ジエチレングリコールモノメチルエーテル 20wt%, N-ヒドロキシメチルアミノエタノール 5wt%, ソルビトール 5wt%, 水 30wt%	A
12	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, N-メチルエタノールアミン 15 wt%, N-メチルピロリドン 70wt%, 水 10wt%	A
13	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, N-メチルエタノールアミン 15 wt%, N-ヒドロキシメチルアミノエタノール 5wt%, N-メチルピロリドン 65wt%, 水 10wt%	A
14	N-ヒドロキシホルムアミド 15wt%, イソプロパノールアミン 30 wt%, N-ヒドロキシメチルアミノ-2-プロパノール 1wt%, ジエチレングリコールモノブチルエーテル 54wt%, 水 20wt%	A
15	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, N,N'-ジ(ヒドロキシメチル)エチレンジ アミン 0.5wt%, プロピレングリコール 94.5 wt%	B
16	N-ヒドロキシホルムアミド 5wt%, アミノエトキシエタノール 60wt%, ジメチルスルホキシド 30wt%, 水 4.9wt%, アンントックス EHD400(第一工業製薬製磷酸エステル界面活性剤) 0.1wt%	A
比較例		
5	エタノールアミン 35 wt%, ジエチレングリコールモノメチルエーテル 35wt%, ソルビトール 5wt%, 水 30wt%	C
6	N-メチルピロリドン 90wt%, 水 10wt%	D

## 【 0 0 3 4 】 実施例17～20、比較例7、8

本実施例は、薄層トランジスタ-を形成するためSiO<sub>2</sub>上に低温ポリシリコン(p-Si)の構造をもつガラス基板のレジストを除去する試験を行った。ガラス基板の上にSiO<sub>2</sub>をはさんで低温ポリシリコン(約300Å)が形成されている。その上に絶縁層があり、この上にレジストが残っている。絶縁層の無い部分があり、レジスト剥離用洗浄剤に直接触れる部分が存在する。レジスト剥離性の試験をした。表4記載の組成液に前記の基板を40℃で15分浸漬した。所定時間後、基板を取り出し、水リンスした後窒素ガスでブローして乾燥後、光学顕微鏡で観察した。レ

レジスト剥離状態とポリシリコン層の腐食性を観察した。結果を表4に示した。

【0035】

【表4】

表4

実施例	アミン化合物 その他	レジスト 剥離	腐食
17	エタノールアミン 5wt%、N-メチルピロリドン 74.9wt% ポリエチレンイミン(分子量 1 万) 0.1wt%、N-ヒドロキシホルム ムアミド 1wt%、水 20wt%	剥離	なし
18	イソプロパノールアミン 3wt%、ジメチルアセトアミド 60wt%、ポリアリルアミン (分子量 3000) 0.01wt%、N-ヒド ロキシホルムアミド 1wt%、水 34.99wt%、N-ヒドロキシメチルア ミノ-2-プロパノール 1wt%	剥離	なし
19	アミノエチルアミノエタノール 30wt%、N-ヒドロキシホルム アミド 1wt%、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 69wt%	剥離	なし
20	ジメチルアミノエタノール 94wt%、N-ヒドロキシホルムアミ ド 1wt%、メチロール尿素 2wt%、水 3wt%	剥離	なし
比較例			
7	N-メチルピロリドン 75wt%水 20wt% エタノールアミン 5wt%	剥離	腐食した
8	イソプロパノールアミン 3wt%、ジメチルアセトアミド 60wt%、水 34.99wt%、	剥離不可	腐食した

【0036】

【発明の効果】本発明のレジスト剥離液を使用することにより、短時間でレジスト剥離を行うことができる。さらには配線材料等の腐食なく剥離することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

基板上に塗布されたフォトリジスト膜をエッチング後に残存するマスク形成されたフォトリジストおよびレジスト残渣、又はエッチング後にアッシングを行い残存するレジスト残渣を容易に短時間で剥離でき、その際に配線材料や絶縁膜等を全く腐食せずに微細加工が可能であり、高精度の配線回路を可能にするフォトリジスト剥離用洗浄剤および洗浄方法を提供すること。

【解決手段】

N-ヒドロキシホルムアミド化合物を含む洗浄剤。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 3 3 4 2
受付番号	5 0 2 0 1 3 4 9 3 5 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月 9日
-------	-------------



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社